

396.43428X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): T. NOMURA, et al
Serial No.:
Filed: January 29, 2004
Title: GAS-BARRIERING COATED FILM
Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

January 29, 2004

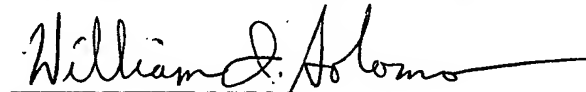
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2003-020168 filed January 29, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/nac
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 6 8
Application Number:

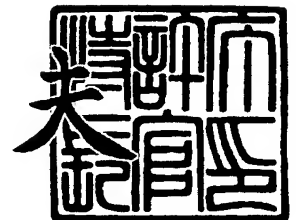
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 0 1 6 8]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 7 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-005

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/06

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

 【氏名】 野村 岳志

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

 【氏名】 小山 剛司

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

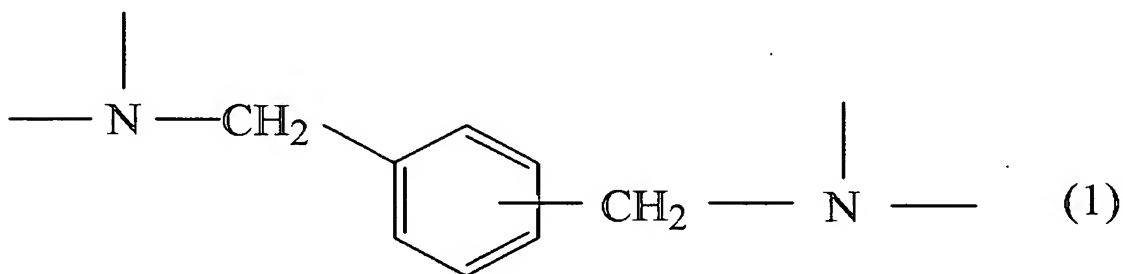
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性コートフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可撓性ポリマーフィルムまたは無機蒸着ポリマーフィルムの少なくとも 1 面上にガスバリア層がコートされたガスバリア性コートフィルムであって、該ガスバリア層が活性水素含有化合物 (A) および有機ポリイソシアネート化合物 (B) を主成分とするポリウレタン樹脂組成物により形成される樹脂硬化物であって、該樹脂硬化物中に (1) 式に示される骨格構造が 20 重量%以上含有されることを特徴とするガスバリア性コートフィルム。

【化 1】



【請求項 2】 活性水素含有化合物 (A) が、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、アミド基含有ポリオール、ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物およびポリオールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項 3】 活性水素含有化合物 (A) が、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物および芳香脂肪族ポリオールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項 4】 活性水素含有化合物 (A) が、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物である請求項 1 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項 5】 活性水素含有化合物 (A) が、キシリレンジアミンのアルキレンオキシド付加物である請求項 1 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項 6】 前記アルキレンオキシドが、炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載のガスバリア

ア性コートフィルム。

【請求項 7】有機ポリイソシアネート化合物 (B) が、下記の (a) と (b) の反応生成物、または (a)、(b) および (c) の反応生成物であって、末端に 2 個以上の NCO 基を有するものである請求項 1～6 に記載のガスバリア性コートフィルム。

(a) 多官能イソシアネート化合物

(b) 炭素数 2～10 の多官能アルコールから選ばれる少なくとも 1 つの多官能アルコール

(c) 芳香族多官能アミン、芳香脂肪族多官能アミン、脂環族多官能アミン、脂肪族多官能アミン、脂肪族アルカノールアミン、芳香族多官能カルボン酸、脂環族多官能カルボン酸および脂肪族多官能カルボン酸から選ばれる少なくとも 1 つの化合物

【請求項 8】前記 (a) 多官能イソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネート、およびキシリレンジイソシアネートより誘導される化合物から選ばれる少なくとも 1 つの化合物である請求項 7 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項 9】前記 (a) 多官能イソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネートである請求項 7 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【請求項 10】前記可撓性ポリマーフィルムまたは無機蒸着ポリマーフィルムが、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、アルミ蒸着ポリエステルフィルム、アルミ蒸着ポリアミドフィルム、酸化アルミ蒸着ポリエステルフィルム、酸化アルミ蒸着ポリアミドフィルム、酸化ケイ素蒸着ポリエステルフィルム、酸化ケイ素蒸着ポリアミドフィルム、酸化アルミ酸化ケイ素二元蒸着ポリエステルフィルムおよび酸化アルミ酸化ケイ素二元蒸着ポリアミドフィルムからなる群より選ばれるフィルムである請求項 1 に記載のガスバリア性コートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸素、水蒸気、香気成分等各種ガスの遮蔽による内容物の保存を目的とした食品や医薬品などの包装材料に好適に使用される非ハロゲン系ガスバリア性コートフィルム、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、内容物保存を目的とした包装材料には、透明性、軽量性、経済性等の理由からプラスチックフィルムやシート、あるいはそれらの成形加工品の使用が主流になっている。食品、医薬品、化粧品などの包装に用いられるプラスチックフィルムの要求性能としては、各種ガスに対するバリア性、透明性、耐レトルト処理性、耐屈曲性、柔軟性、ヒートシール性などが挙げられるが、内容物の性能あるいは性質を保持するという目的から、酸素および水蒸気に対する高いバリア性が特に要求されている。

【0003】

一般に熱可塑性プラスチックフィルムのガスバリア性はそれほど高いものではないことから、これらのフィルムにガスバリア性を付与する手段としては従来、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）樹脂をコーティングする手法が主に用いられてきた。しかし、この手法で作製されるPVDCコートフィルムはハロゲン原子を含有しているため焼却時にダイオキシンなどの有害ガスを発生し、環境破壊の原因となる恐れのあることが問題視されている。

【0004】

これに代わる技術としてエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物（EVOH樹脂）フィルムやポリビニルアルコール（PVA）コーティング、可撓性ポリマーフィルムにシリカやアルミナなどを蒸着した無機蒸着フィルムなどが知られているが、EVOH樹脂フィルムやPVAコートフィルムは高湿度下で水分に暴露されたり、煮沸処理やレトルト処理を施すとその酸素バリア性が著しく低下するという問題が、また、無機蒸着フィルムは、硬い無機化合物の蒸着によりガスバリア層が形成されるため、屈曲によりガスバリア層にクラックやピンホールが発生し、ガスバリア性が著しく低下するという問題がある。さらにこのような真空蒸着フィルムは

コーティングやラミネートフィルムに比べ、大掛かりな製造装置を必要とし、製造コストの面でも高価格となる。

【0005】

一方、非ハロゲン系コーティング技術として、ガスバリア性を有するポリウレタン樹脂およびこれを含むガスバリアフィルムが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしこれらはフィルム間の接着性までは有していないことから、従来より用いられているガスバリアフィルム層と同様の使用に留まらざるを得ない。よって包装材料にガスバリア性が要求される場合には、従来の通常フィルムに対してガスバリア層をコートする際に接着剤の塗布が必要となってしまうことから、積層フィルムの製造コストで不利を被るばかりでなく、昨今問題視されている廃棄物の増大化による環境への影響が懸念されることは必然である。よって、コストおよび環境の両面から包装材料において、ガスバリア性能と接着性能を両立させたガスバリア性コートフィルムの開発が切望されていた。

【0006】

【特許文献1】

特開 2001-98047号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決し優れたガスバリア性を有する非ハロゲン系ガスバリア性コートフィルムを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

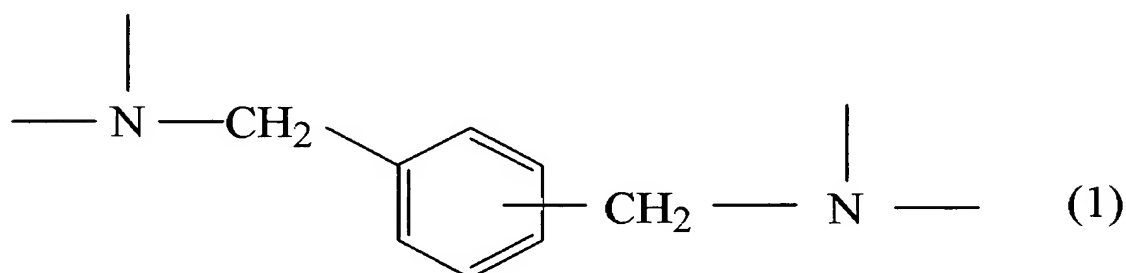
本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の組成のコート材により形成されるガスバリア層を基材となる可撓性ポリマーフィルムあるいは無機蒸着ポリマーフィルムの上にコートすることによりガスバリア性、耐屈曲性、耐レトルト処理性などの諸性能に優れる非ハロゲン系コートフィルムが得られることを見出した。

【0009】

すなわち本発明は、可撓性ポリマーフィルムまたは無機蒸着ポリマーフィルム

の少なくとも 1 面上にガスバリア層がコートされたガスバリア性コートフィルムであって、該ガスバリア層が活性水素含有化合物 (A) および有機ポリイソシアネート化合物 (B) を主成分とするポリウレタン樹脂組成物により形成される樹脂硬化物であって、該樹脂硬化物中に (1) 式に示される骨格構造が 20 重量%以上含有されることを特徴とするガスバリア性コートフィルムに関するものである。

【化 2】



【0010】

【発明の実施の形態】

本発明において、基材となる可撓性ポリマーフィルム及び無機蒸着ポリマーフィルムは、活性水素含有化合物 (A) および有機ポリイソシアネート化合物 (B) を主成分とするポリウレタン樹脂組成物により形成されるガスバリア層 (コート層) を保持する基材となり得るものであればいずれのものでも使用することができる。例えば可撓性ポリマーフィルムではポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系フィルム、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系フィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、EVOH系フィルム、PVA系フィルムなどが例示でき、無機蒸着ポリマーフィルムではアルミ蒸着ポリエステル系フィルム、アルミ蒸着ポリアミド系フィルム、酸化アルミ蒸着ポリエステル系フィルム、酸化アルミ蒸着ポリアミド系フィルム、酸化ケイ素蒸着ポリエステル系フィルム、酸化ケイ素蒸着ポリアミド系フィルム、酸化アルミ酸化ケイ素二元蒸着ポリエステル系フィルム、酸化アルミ酸化ケイ素二元蒸着ポリアミド系フィルムなどが例示できる。この中でもポリオレフィン系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリアミド系フィルム、アルミ蒸着ポリエステル系

フィルム、アルミ蒸着ポリアミド系フィルム、酸化アルミ蒸着ポリエステル系フィルム、酸化アルミ蒸着ポリアミド系フィルム、酸化ケイ素蒸着ポリエステル系フィルム、酸化ケイ素蒸着ポリアミド系フィルム、酸化アルミ酸化ケイ素二元蒸着ポリエステル系フィルム、酸化アルミ酸化ケイ素二元蒸着ポリアミド系フィルムがより好ましい。

【0011】

本発明のコートフィルムの基材となるポリマーフィルムは、上記から選ばれたフィルムからなる単層フィルムおよび上記から選ばれたフィルムを外層とする多層フィルムのいずれでもよい。これらのフィルムは、一軸ないし二軸方向に延伸されているものでもよく、その厚さとしては10～300 μ m程度、好ましくは10～200 μ m程度が実用的である。また、コーティングが施される可撓性ポリマーフィルム及び無機蒸着ポリマーフィルムにはコート液をコーティングする際に膜切れやはじきなどの欠陥のないガスバリア層となる塗膜が形成されるように、火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されることが望ましい。このような処理は可撓性ポリマーフィルム及び無機蒸着ポリマーフィルムに対するガスバリア層の良好な接着を促進する。

【0012】

本発明におけるガスバリア層は、前記ポリウレタン樹脂組成物により形成される樹脂硬化物中に前述の(1)式に示される骨格構造が20重量%以上含有されることを特徴としている。該樹脂硬化物を利用してコート層を形成する際に、樹脂硬化物中に上記(1)の骨格構造が高いレベルで含有されることにより、高いガスバリア性と基材との良好な接着性が発現する。以下に、該ポリウレタン樹脂組成物の主成分である活性水素含有化合物(A)と有機ポリイソシアネート化合物(B)について説明する。

【0013】

本発明において、活性水素含有化合物(A)は、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、アミド基含有ポリオール、ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物およびポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物である。これらは、脂肪族化合物、脂環族化合物、芳香脂肪族化合物および芳香族化合物のいずれ

であつてもよく、使用用途およびその用途における要求性能に応じて適宜選択することが可能であるが、より高いガスバリア性と基材との良好な接着性の発現を考慮した場合には芳香族部位または脂環族部位を分子内に含む活性水素含有化合物が好ましく、上記(1)の骨格構造を分子内に含む活性水素含有化合物がより好ましい。また活性水素含有化合物は、末端官能基としてアミノ基および／または水酸基を有し、化合物中の活性水素の総数が2以上であるが、高いガスバリア性と基材との良好な接着性の発現を考慮した場合には活性水素の総数は3以上が好ましく、4以上がさらに好ましい。

【0014】

前記ポリアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン等の脂肪族ポリアミン、1,3-または1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環族ポリアミン、m-またはp-キシリレンジアミン、 α, α, α' , α' -テトラメチル-m-キシリレンジアミン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-p-キシリレンジアミン等の芳香脂肪族ポリアミン、2,4-または2,6-トリレンジアミン、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミンが例示できる。

【0015】

前記アミド基含有ポリオールとしては、ヒドロキシアлкイルアミド等が例示できる。

【0016】

前記ポリイソシアネート化合物としては、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,5-または2,6-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、m-またはp-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラ

メチル-*m*-キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-*p*-キシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ポリイソシアネート、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、および前記芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートおよび脂肪族ポリイソシアネートのビュレット体、アロハネート体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体などが例示できる。

【0017】

前記ポリオールとしてはエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロパンジオール、1, 3-または1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ポリオール、*m*-または*p*-キシリレングリコール等の芳香脂肪族ポリオールが例示できる。

【0018】

前記ポリアミンのアルキレンオキシド付加物は、アルキレンオキシドの炭素数がいずれであっても高いガスバリア性および基材との接着性を発現するが、より高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合にはアルキレンオキシドの炭素数を2~4とすることが好ましい。また前記ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応モル比については、いずれであってもガスバリア性を発現するが、より高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合にはモル比（[アルキレンオキシド] / [ポリアミン]）が2~16の範囲であることが好ましい。

前記ポリアミンのアルキレンオキシド付加物を生成させる反応方法としては、ポリアミンに対してアルキレンオキシドを添加するという従来本分野にて用いられている方法を採用することができる。反応温度はポリアミンおよびアルキレンオキシドの種類によって20～150℃の範囲で反応させることができる。得られる生成物もポリアミンおよびアルキレンオキシドの種類によって室温で固体～液体まで種々の形態をとることができる。

【0019】

前記ポリイソシアネート化合物に付加させるポリオールは、前記ポリオールのいずれを用いてもよく、反応当量比についてもいずれであっても高いガスバリア性および接着性を発現するが、より高いガスバリア性と基材との良好な接着性の発現を考慮した場合には当量比（[ポリオール中のOH基] / [ポリイソシアネート化合物中のNCO基]）が2～20の範囲であることが好ましい。反応方法としては、前記構成成分の添加順序として特に制限はなく、各成分の全量を逐次または同時に混合し、あるいは必要に応じて反応途中に適宜、ポリイソシアネート化合物を再添加することなど、従来本分野にて用いられている種々の方法を採用することができる。また反応時には、必要に応じて有機溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が例示できる。これらの有機溶媒は、単独または二種類以上組み合わせて使用できる。さらに反応時には、必要に応じて反応促進剤としては、公知の有機金属化合物（鉛または錫化合物）、3級アミンなどが使用できる。反応温度はポリイソシアネート化合物およびポリオールの種類に応じて20～160℃の範囲で反応させることができる。得られる生成物もポリイソシアネート化合物およびポリオールの種類によって室温で固体～液体まで種々の形態をとることができる。

【0020】

さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるため、前記活性水素含有化合物（A）は単独または適切な割合で混合した混合物として使用することができる。

【0021】

前記活性水素含有化合物（A）は、より高いガスバリア性と基材との良好な接着性の発現を考慮した場合には、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物のポリオール付加物および芳香脂肪族ポリオールが好ましく、芳香脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物がより好ましい。

【0022】

本発明において、有機ポリイソシアネート化合物（B）は、下記の（a）と（b）の反応生成物、または（a）、（b）および（c）の反応生成物であって、末端に2個以上のNCO基を有するものである。

（a）多官能イソシアネート化合物

（b）多官能アルコール

（c）アルカノールアミン、多官能アミン、多官能カルボン酸から選ばれる少なくとも1つの化合物

【0023】

これらは脂肪族化合物、脂環族化合物、芳香脂肪族化合物および芳香族化合物のいずれであってもよく、使用用途およびその用途における要求性能に応じて適宜選択することが可能であるが、より高いガスバリア性と基材との良好な接着性の発現を考慮した場合には、芳香族部位または脂環族部位を分子内に含む有機ポリイソシアネート化合物が好ましく、上記（1）の骨格構造を分子内に含む有機ポリイソシアネート化合物がより好ましい。成分（a）と（b）の、または成分（a）、（b）および（c）の反応当量比は、いずれであっても高いガスバリア性および接着性を発現するが、より高いガスバリア性と基材との良好な接着性の発現を考慮した場合には当量比（ $[\text{成分（a）}] / [\text{成分（b）}]$ または $[\text{成分（a）}] / [\text{成分（b）} + \text{成分（c）}]$ ）が2～30であることが好ましい。

【0024】

有機ポリイソシアネート化合物（B）を生成させる反応方法としては、前記構成成分の添加順序として特に制限はなく、各成分の全量を逐次または同時に混合し、あるいは必要に応じて反応途中に適宜、多官能イソシアネート化合物を再添

加することなど、従来本分野にて用いられている種々の方法を採用することができる。また反応時には、必要に応じて有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が例示できる。これらの有機溶媒は、単独または二種類以上組み合わせて使用できる。さらに反応時には、必要に応じて反応促進剤としては、公知の有機金属化合物（鉛または錫化合物）、3級アミンなどが使用できる。反応温度は（a）、（b）および（c）の種類に応じて20～200℃の範囲で反応させることができる。得られる生成物も（a）、（b）および（c）の種類によって室温で固体～液体まで種々の形態をとることができる。（a）と（b）の反応生成物中、または（a）、（b）および（c）の反応生成物中に過剰の未反応成分（a）が存在した場合には、薄膜蒸留、抽出等既存の方法により反応生成物中から除去することができる。

【0025】

成分（a）である多官能イソシアネート化合物としては、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,5-または2,6-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族多官能イソシアネート化合物、m-またはp-キシリレンジイソシアネート、 α , α' , α' -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-p-キシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族多官能イソシアネート化合物、1,3-または1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3-または1,4-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族多官能イソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族多官能イソシアネート化合物、更に、前記芳香族多官能イソシアネート化合物、芳香脂肪族多官能イソシアネート化合物、脂環族多官能イソシアネート化合物および

脂肪族多官能イソシアネート化合物のビュレット体、アロハネート体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体などが例示できる。多官能イソシアネート化合物は使用用途およびその用途における要求性能に応じて単独及び2種類以上を適宜選択することが可能である。

【0026】

成分(b)は、炭素数2～10の多官能アルコールより選ばれる少なくとも1つの多官能アルコールであって、使用用途およびその用途における要求性能に応じて単独及び2種類以上を適宜選択することが可能である。多官能アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロパンジオール、1, 3-または1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ポリオール、m-またはp-キシリレングリコール等の芳香脂肪族ポリオールが例示できる。

【0027】

成分(c)は、芳香族多官能アミン、芳香脂肪族多官能アミン、脂環族多官能アミン、脂肪族多官能アミン、脂肪族アルカノールアミン、芳香族多官能カルボン酸、脂環族多官能カルボン酸および脂肪族多官能カルボン酸から選ばれる少なくとも1つの化合物であって、使用用途およびその用途における要求性能に応じて単独及び2種類以上を適宜選択することが可能である。

【0028】

前記芳香族多官能アミンとしては2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジアミノジフェニルメタン等、芳香脂肪族多官能アミンとしてはm-またはp-キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチル-m-キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチル-p-キシリレンジアミン等、脂環族多官能アミンとしては、1, 3-また

は 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、4, 4'-、2, 4'-または 2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等、脂肪族多官能アミンとしてはエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、脂肪族アルカノールアミンとしてはエタノールアミン、プロパノールアミン等が例示できる。芳香族多官能カルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等、脂環族多官能カルボン酸としては 1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等、脂肪族多官能カルボン酸としてはマロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等が例示できる。

【0029】

有機ポリイソシアネート化合物 (B) として利用する際に、より高いガスバリア性と良好な接着性の発現を考慮した場合、成分 (a) である多官能イソシアネート化合物は、キシリレンジイソシアネート、およびキシリレンジイソシアネートより誘導される化合物であるビュレット体、アロハネート体、ウレトジオン体およびイソシアヌレート体から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることが好ましく、キシリレンジイソシアネートがより好ましい。

【0030】

本発明のコートフィルムを形成するコート層は、前記ポリウレタン樹脂組成物により形成される樹脂硬化物中に前述の (1) 式に示される骨格構造が 20 重量%以上含有されており、好ましくは 25 重量%以上、さらに好ましくは 30 重量%以上である。該樹脂硬化物中に (1) 式に示される骨格構造が 20 重量%以上含有されることにより、高いガスバリア性と基材との良好な接着性を発現することが可能となる。

【0031】

本発明において、ポリウレタン樹脂組成物の主成分である活性水素含有化合物 (A) および有機ポリイソシアネート化合物 (B) の配合割合については、一般に活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物との反応によりポリウレ

タン樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、活性水素含有化合物（A）中の水酸基数およびアミノ基数の合計に対する有機ポリイソシアネート化合物（B）中のイソシアネート基数の比が0.8～3.0、好ましくは0.9～2.5の範囲である。

【0032】

本発明においては、活性水素含有化合物（A）および有機ポリイソシアネート化合物（B）は、長時間共存させると硬化反応が進行するため、これらを含む硬化物形成成分を2液以上に分けて保管する必要がある、使用直前にこれらの液を配合してポリウレタン樹脂組成物を形成させることが好ましい。配合に際しては、必要に応じて各種添加剤を加えたり、ある種の適切な有機溶媒で希釈してコート液を調製する。該コート液を可撓性ポリマーフィルムまたは無機蒸着ポリマーフィルム上にコーティング後、必要により乾燥、熱処理することによりコートフィルムが形成される。すなわち、コート液の調製の際にはそのポリウレタン樹脂硬化物を得るのに十分なポリウレタン樹脂組成物の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化させることができ、コート液中のポリウレタン樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶剤による希釈をしない場合から、ある種の適切な有機溶媒を用いて約5重量％程度の濃度に希釈する場合までの様々な状態をとり得る。同様に、硬化反応温度は室温から約140℃までの様々なものであってよい。有機溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒であれば特に限定はされず、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルミアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独または二種類以上組み合わせ使用できる。またウレタンおよび／またはウレア化反応では、必要に応じてアミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等のウレタン化触媒を単独または二種類以上組み合わせ使用できる。

【0033】

また、本発明において、前記ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じて、本

発明の効果を損なわない範囲で、エポキシ系樹脂組成物、ポリアクリル系樹脂組成物、ポリウレア系樹脂組成物等の熱硬化性樹脂組成物を混合してもよい。

【0034】

本発明において、前記コート液には各種フィルム材料に塗布時の表面の湿潤を助けるために、必要に応じてシリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビッケミー社から入手しうるBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、前記ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01～2.0重量%の範囲が好ましい。

【0035】

また、本発明のガスバリア性コートフィルムのガスバリア性、耐衝撃性、耐熱性などの諸性能を向上させるために、前記コート液の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。フィルムの透明性を考慮した場合には、このような無機フィラーが平板状であることが好ましい。これらを添加する場合には、前記ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01～10.0重量%の範囲が好ましい。

【0036】

さらに、本発明のガスバリア層のポリマーフィルムに対する接着性をさらに向上させるため、コート液の中にシランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、前記ポリウレタン樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0037】

本発明において、コート液をポリマーフィルムに塗布する際の塗装形式としては、ロール塗布やスプレー塗布、エアナイフ塗布、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用される塗装形式のいずれも使用され得る。ロール塗布またはスプレー塗布が好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なロールコートあるいはスプレー技術および設備が適用され得る。

【0038】

コート液をポリマーフィルムに塗布、乾燥・熱処理した後のガスバリア層の厚

さは0.1～100 μm 、好ましくは0.3～10 μm が実用的である。0.1 μm 未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方100 μm を超えるとその膜厚にムラが生じる。

【0039】

本発明において、上記のようにして製造されたガスバリア性コートフィルムを各種包装材料用途に使用する際には、ガスバリア層の上に少なくとも1層以上の可撓性ポリマーフィルム層、カートンなどの紙層、アルミや銅などの金属箔層、酸素吸収層などをさらに積層してもよい。上記積層フィルムを製造する場合においては、ドライラミネートや押出しラミネートなど一般的なラミネートフィルムを製造する方法がいずれも使用され得る。

【0040】

【実施例】

以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0041】

〈活性水素含有化合物A〉

反応容器にメタキシリレンジアミン1モルを仕込んだ。窒素気流下50℃に昇温し、4モルのエチレンオキシドを5時間かけて滴下した。滴下終了後100℃で5時間攪拌し活性水素含有化合物Aを得た。

【0042】

〈活性水素含有化合物B〉

反応容器にメタキシリレンジアミン1モルを仕込んだ。窒素気流下50℃に昇温し、4モルのプロピレンオキシドを5時間かけて滴下した。滴下終了後100℃で5時間攪拌し活性水素含有化合物Bを得た。

【0043】

〈活性水素含有化合物C〉

反応容器にエチレングリコール20モルを仕込んだ。窒素気流下80℃に昇温し、1モルのメタキシリレンジイソシアネートを1時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03 m^2 の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度

180℃、供給速度5g/minの条件により残存エチレングリコールの割合0.6重量%である活性水素含有化合物Cを得た。

【0044】

〈活性水素含有化合物D〉

活性水素含有化合物Dとして1, 4-ブタンジオールを用いた。

【0045】

〈有機ポリイソシアネート化合物a〉

反応容器に4モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下80℃に昇温し、1モルのエチレングリコールを2時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03m²の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度180℃、供給速度5g/minの条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合0.8重量%である有機ポリイソシアネート化合物aを得た。

【0046】

〈有機ポリイソシアネート化合物b〉

反応容器に4モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下80℃に昇温し、1モルのジエチレングリコールを2時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03m²の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度180℃、供給速度5g/minの条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合0.5重量%である有機ポリイソシアネート化合物bを得た。

【0047】

〈有機ポリイソシアネート化合物c〉

反応容器に10モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下80℃に昇温し、1モルのグリセリンを5時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03m²の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度180℃、供給速度3g/minの条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合1.0重量%である有機ポリイソシアネート化合物cを得た。

【0048】

〈有機ポリイソシアネート化合物d〉

反応容器に8モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下8

0℃に昇温し、1モルのトリメチロールプロパンを3時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03m²の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度180℃、供給速度5g/minの条件により残存メタキシリレンジイソシアネートの割合0.5重量%である有機ポリイソシアネート化合物 d を得た。

【0049】

〈有機ポリイソシアネート化合物 e〉

反応容器に6モルのトリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下80℃に昇温し、1モルのトリメチロールプロパンを3時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03m²の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度180℃、供給速度5g/minの条件により残存トリレンジイソシアネートの割合0.6重量%である有機ポリイソシアネート化合物 e を得た。

【0050】

〈有機ポリイソシアネート化合物 f〉

反応容器に3モルのビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン及び3モルのメタキシリレンジイソシアネートを仕込んだ。窒素気流下80℃に昇温し、1モルトリメチロールプロパンを3時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で2時間攪拌した後、0.03m²の薄膜蒸留装置を用い、真空度1.0Torr、蒸留温度180℃、供給速度5g/minの条件により残存ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン及びキシリレンジイソシアネートの和の割合0.5重量%である有機ポリイソシアネート化合物 f を得た。

【0051】

また、各種ガスバリア性の評価方法は以下の通りである。

〈酸素透過率 (ml/m²·day·MPa)〉

酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN10/50A）を使用して、コートフィルムの酸素透過率を23℃、相対湿度60%の条件下で測定した。また、高湿度下での酸素透過率については23℃、相対湿度90%、100%の各条件下で測定した。

〈耐屈曲性（ゲルボー処理後の酸素透過率 (ml/m²·day·MPa)）〉

ゲルボーフレックステスター（理学工業社製）を用いて360度のひねりを50回

加えたコートフィルムの酸素透過率を23℃、相対湿度60%の条件下で測定した。

〈レトルト処理後の酸素透過率 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)〉

Retort Food Autoclave (Tomy社製) を用いて121℃で30分間レトルト処理を施したコートフィルムの酸素透過率を23℃、相対湿度60%の条件下で測定した。

〈水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)〉

JISZ-0208に指定されている方法を用い、コートフィルムの水蒸気透過率を40℃、相対湿度90%の条件下で測定した。

〈層間接着性 ($\text{g}/15\text{mm}$)〉

コートフィルムのガスバリア層の上に、厚み $40\mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム (東洋紡 (株) 製; リックス) を110℃のヒートローラーを用いて貼り合わせ試験片を作製した。JISK-6854に指定されている方法を用い、層間接着性をT型剥離試験により100mm/minの剥離速度で測定した。

【0052】

実施例 1

活性水素含有化合物 A 100重量部及び有機ポリイソシアネート化合物 a 442重量部を混合し、アセトン/酢酸エチル=1/0.3溶媒を用いて固形分濃度; 35重量%に調製した。そこにアクリル系湿潤剤 (ビック・ケミー社製; BYK381) を0.02重量部加え、よく攪拌しポリウレタン樹脂組成物のコート液を作製した。このコート液を基材フィルムである厚み $20\mu\text{m}$ の延伸ポリプロピレンフィルム (東洋紡 (株) 製; パイレン) にバーコーターNo.6を使用してコーティングし、60℃で1時間硬化させることによりコートフィルムを得た。ガスバリア層の厚みは約 $3\mu\text{m}$ であった。得られたコートフィルムについてそのガスバリア性および層間接着性を評価した。結果を表1に示す。なおガスバリア層中における骨格構造 (1) の含有率は58.3重量%であった。

【0053】

実施例 2

有機ポリイソシアネート化合物 a 342重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 b を481重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造 (1) の含有率は51.0重量%で

あった。

【0054】

実施例 3

有機ポリイソシアネート化合物 a 342重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 c を 387重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造 (1) の含有率は 55.6 重量% であった。

【0055】

実施例 4

有機ポリイソシアネート化合物 a 342重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 d を 429重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造 (1) の含有率は 46.6 重量% であった。

【0056】

実施例 5

有機ポリイソシアネート化合物 a 342重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物 f を 452重量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造 (1) の含有率は 23.4 重量% であった。

【0057】

実施例 6

活性水素含有化合物 A 100重量部の代わりに活性水素含有化合物 B を 100重量部用い、有機ポリイソシアネート化合物 a を 395重量部とした以外は実施例 1 と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造 (1) の含有率は 53.6 重量% であった。

【0058】

実施例 7

活性水素含有化合物 A 100重量部の代わりに活性水素含有化合物 C を 100重量部用い、有機ポリイソシアネート化合物 a 312重量部の代わりに有機ポリイソシア

ネート化合物cを317重量部とした以外は実施例1と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造(1)の含有率は62.1重量%であった。

【0059】

実施例8

活性水素含有化合物A100重量部の代わりに活性水素含有化合物Dを100重量部、有機ポリイソシアネート化合物a342重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物dを267重量部用いた以外は実施例1と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造(1)の含有率は44.1重量%であった。

【0060】

実施例9

基材フィルムを厚み12 μ mの酸化ケイ素蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学興人パックス(株)製;テックバリア)とした以外は実施例1と同様の方法によりコートフィルムを得た。

【0061】

比較例1

厚み約20 μ mのPVDCコート延伸ポリプロピレン(KOPP)フィルム(ダイセル化学(株)製;セネシKOP#1000)について実施例1と同様の評価を行なった。

【0062】

比較例2

有機ポリイソシアネート化合物a342重量部の代わりに有機ポリイソシアネート化合物eを418重量部用いた以外は実施例1と同様の方法によりコートフィルムを得た。なおガスバリア層中における骨格構造(1)の含有率は9.3重量%であった。

【0063】

【表 1】

	酸素透過率 (ml/m ² ・day・MPa)	水蒸気透過率 (g/m ² ・day)	層間接着性(g/15mm) f : 基材フィルム破壊
実施例 1	70	4	250f
実施例 2	80	4	250f
実施例 3	80	4	250f
実施例 4	120	4	250f
実施例 5	200	4	250f
実施例 6	70	4	250f
実施例 7	100	4	250f
実施例 8	300	4	250f
実施例 9	10	1	500f
比較例 1	70	5	測定不可
比較例 2	1200	10	50

【0064】

実施例 10

実施例 2 で作製したコートフィルムの高湿度下（相対湿度90%、100%）での酸素透過率、耐屈曲性、およびレトルト処理後の酸素透過率について評価した。結果を表 2 に示す。

【0065】

実施例 11

実施例 3 のフィルムについて実施例 10 と同様の評価を行なった。

【0066】

実施例 12

実施例 9 のフィルムについて実施例 10 と同様の評価を行なった。

【0067】

比較例 3

比較例 2 のフィルムについて実施例 10 と同様の評価を行なった。

【0068】

比較例 4

厚み約 12 μm の酸化ケイ素蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学興人パックス（株）製；テックバリア）について実施例 10 と同様の評価を行なった。

【0069】

比較例 5

厚み約 20 μm の PVA コート OPP（レンゴー（株）製；レンバリア R1）について実施例 10 と同様の評価を行なった。

【0070】

【表 2】

	酸素透過率 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)				
	60%RH	90%RH	100%RH	ゲルポー処理後	レトルト処理後
実施例 10	80	100	150	150	100
実施例 11	80	80	90	90	90
実施例 12	10	10	10	10	10
比較例 3	70	100	300	>10000	110
比較例 4	30	40	150	>10000	100
比較例 5	10	>10000	>10000	>10000	1500

【0071】

【発明の効果】

本発明のガスバリア性コートフィルムは非ハロゲン系ガスバリアコート材を使用していることから環境への負荷が小さい。さらに、本発明のガスバリア性コートフィルムは高いガスバリア性に加え、層間接着性、高湿度下におけるガスバリ

ア性、耐屈曲性、耐レトルト処理性などの諸性能についても優れていることから、高ガスバリア性が要求される食品や医薬品などの包装材料を始めとする様々な用途に応用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】優れたガスバリア性を有する非ハロゲン系ガスバリア性コートフィルムを提供する。

【解決手段】可撓性ポリマーフィルムまたは無機蒸着ポリマーフィルムの少なくとも 1 面上にガスバリア層がコートされたガスバリア性コートフィルムであって、該ガスバリア層が活性水素含有化合物（A）および有機ポリイソシアネート化合物（B）を主成分とするポリウレタン樹脂組成物により形成される樹脂硬化物であって、該樹脂硬化物中にキシリレンジアミン骨格構造が 20 重量%以上含有されることを特徴とするガスバリア性コートフィルム。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 6 8
受付番号	5 0 3 0 0 1 3 8 9 3 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 3 0 日

< 認定情報：付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月29日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 0 1 6 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
 氏 名 三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
 氏 名 三菱瓦斯化学株式会社